

(51)

Int. Cl. 2:

C 08 F 261/04

(19)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**C 08 F 120/06****DEUTSCHES****PATENTAMT****BEST AVAILABLE COPY****DE 29 35 712 A 1**

(11)

Offenlegungsschrift 29 35 712

(21)

Aktenzeichen:

P 29 35 712.8

(22)

Anmeldetag:

4. 9. 79

(43)

Offenlegungstag:

20. 3. 80

(30)

Unionspriorität:

(32) (33) (31)

7. 9. 78 Japan P 110451-78

13. 9. 78 Japan P 113376-78

(54)

Bezeichnung:

Verfahren zum Herstellen von stark absorbierenden Polymerisaten

(71)

Anmelder:

Sumitomo Chemical Co., Ltd., Osaka (Japan)

(74)

Vertreter:

Blumbach, P.-G., Dipl.-Ing.; Weser, W., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.;
Kramer, R., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte, 6200 Wiesbaden und 8000 München

(72)

Erfinder:

Fujita, Fumio, Takatsuki; Kitamura, Shuji, Ibaraki; Tamura, Toshifumi;
Nagase, Tsuneyuki; Takatsuki; Osaka (Japan)

IHRE FRAGE

DE P 2935712

FAMILIENMITGLIEDER

CC PUBDAT KD DOC.NO. CC PR.DAT YY PR. NO.

CA 821102 A1- 1134977 JP 780907 78 110451

DE 800320 A1 ✓ 2935712

FR 800404 A1 ✓ 2435485

FR 840323 B1 - 2435485

GB 800416 A1 - 2030990

GB 821222 B2 - 2030990

JP 800313 A2 - 55036273

JP 860805 B4 - 61033846

US 820316 A - 4820040

JP 800318 A2 55039863 JP 780913 78 113376

JP 870110 B4 62000921

11 MITGL. 6 LAENDER

3. 80 030 012/794

9/80

DE 29 35 712 A 1

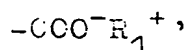
Unsere Zeichen: 79/8752

Sumitomo Chemical Company Limited,
15, Kitahama 5-Chome, Higashiku, Osaka, Japan.

Verfahren zum Herstellen von stark absorbierenden Polymerisaten.

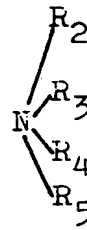
P a t e n t a n s p r ü c h e

- ① Verfahren zum Herstellen eines hydrophilen Gels, dadurch gekennzeichnet, daß Akrylsäure und/oder Methakrylsäure in Anwesenheit von Polyvinylalkohol zu einem Polymerisat (A) polymerisiert wird, das danach einer Neutralisation und anschließend einer Wärmebehandlung oder einer Wärmebehandlung und anschließend einer Neutralisation unterworfen wird, oder daß ein neutralisiertes Produkt von Akrylsäure und/oder Methakrylsäure in Anwesenheit von Polyvinylalkohol zu einem Polymerisat (B) polymerisiert wird, das danach einer Wärmebehandlung unterworfen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Karboxylsäuregruppe des neutralisierten Produktes des Polymerisats (A), Akrylsäure oder Methakrylsäure, wiedergegeben ist durch die Formel




- 2 -

in der R_1 Natrium oder Kalium, die Gruppe



(in der

R_2 , R_3 , R_4 und R_5 jeweils Wasserstoff, eine Alkyl- oder Alkanol-Gruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, die Phenylgruppe, die Aralkyl- oder Aryl-Gruppe mit 7 oder 8 C-Atomen darstellen und wenigstens eines von ihnen ein Wasserstoffatom ist), oder die Gruppe $H\text{---}$  darstellt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß R_1 Natrium, Kalium oder Ammonium darstellt.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß R_1 Natrium darstellt.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von Polyvinylalkohol zu Akrylsäure und/oder Methakrylsäure oder deren neutralisiertem Produkt (wobei das Gewicht des Produktes auf die Säurebasis umgerechnet ist) 5 bis 95 zu 95 bis 5 beträgt.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis 10 bis 90 zu 90 bis 10 beträgt.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmebehandlung bei Temperaturen von 50 bis 150° C vorgenommen wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmebehandlung bei Temperaturen von 60 bis 120° C vorgenommen wird.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat (A) mit Alkali neutralisiert wird, das aus einer Gruppe ausgewählt ist, die aus Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniak und einem organischen Amin besteht.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat (A) mit Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid neutralisiert wird.
11. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß ein organisches Amin verwendet wird, das ausgewählt ist aus den Mitgliedern einer Gruppe, die aus Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Äthylamin, Diäthylamin, Triäthylamin, n-Propylamin, Isopropylamin, Di-n-Propylamin, Di-Isopropylamin, Tri-n-Propylamin, Triisopropylamin, tert-Butylamin, n-Butylamin, Isobutylamin, Di-tert-Butylamin, Di-n-Butylamin, Di-Isobutylamin, Tri-tert-Butylamin, Tri-Isobutylamin, Tri-n-Butylamin, Monoäthanolamin, Diäthanolamin, Triäthanolamin, Mono-Isopropanolamin, Di-Isopropanolamin, Tri-Isopropanolamin, Cyclohexylamin, Benzylamin, Anilin und Fyridin besteht.
12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation zur Bildung des Polymerisates (A) oder des Polymerisates (B) unter Hinzufügung eines Vernetzungsmittels in Mengen von 0,001 bis 20 Mol-%, bezogen auf die Menge an Akrylsäure und/oder Methakrylsäure oder deren Salze, durchgeführt wird.

Unser Zeichen: 79/8752

B e s c h r e i b u n g

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen hydrophiler Gele, die zur Absorption großer Mengen Wasser fähig sind. Insbesondere betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung hydrophiler Gele, die vorzugsweise verwendet werden können als wasserabsorbierende Materialien oder als Gelmaterialien, die in wasserhaltigem, aufgequollenen Zustand verwendet werden. Der hier verwendete Begriff "wasserhaltiger Zustand" bedeutet nachfolgend, daß das Material Wasser enthält.

Die Anwendung von hydrophilen polymeren Materialien in der medizinischen Industrie, in der Nahrungsmittelindustrie oder auf dem Gebiet der Agrikultur hat in letzter Zeit Fortschritte gemacht und insbesondere wasserunlösliche und wasserabsorbierende hydrophile Gele konnten neuerdings als Materialien zur Abtrennung und Reinigung verwendet werden, beispielsweise in Form von Membranen und Trägern für Flüssig-Chromatographie, als Trägermaterialien für Enzyme, als Kulturmedien für Mikroorganismen oder Pflanzen, als medizinische Materialien beispielsweise für Kontaktlinsen und zum Schutz von Verwachsungsnähten, und als Materialien, bei denen Wasserabsorption und Wasserremanenz erforderlich ist.

Bei diesen Anwendungen, insbesondere auf den Gebieten der Anwendungen, bei denen die Wasserabsorption und Wasserremanenz ausgenutzt wird, wird von den hydrophilen Gelen gefordert, möglichst große Mengen an Wasser in einer kurzen Zeitperiode zu absorbieren, wenn sie mit Wasser in Berührung gebracht werden.

Die allgemein bekannten Verfahren zum Herstellen solcher hydrophiler Gele sehen beispielsweise die Vernetzung von wasserlöslichen Polymeren mit einem Vernetzungsmittel oder die Modifizierung wasserlöslicher Polymerisate zu wasserunlöslichen durch partielle Substitution der hydrophilen Gruppen mit hydrophoben Gruppen vor. Bisher wurden einige Materialien vorgeschlagen, die aus natürlichen oder synthetischen polymeren Substanzen hergestellt worden sind, beispielsweise vernetzte Produkte von Polyäthylenoxid, Polyakrylsäure, Polyvinylpyrrolidon, sulfoniertes Polystyrol oder Natriumpolyakrylat, Zellulosederivate, Polyakrylnitrile und verseifte Produkte von Stärke-Akrylnitril-Pfropfcopolymerisaten.

Mit Ausnahme der verseiften Produkte von Stärke-Akrylnitril-Pfropfcopolymerisaten und solchen Copolymerisaten von einem Vinylester, einer äthylenisch ungesättigten Karboxylsäure oder deren Derivate und wahlweise Äthylen, die vorher schon von den Erfindern zur vorliegenden Erfindung vorgeschlagen worden sind, sind diese Materialien jedoch im Hinblick auf die Fähigkeit zur Wasserabsorption geringwertig, so daß sie als wasserabsorbierendes Material unbefriedigend sind.

Wenn auch die verseiften Produkte von Stärke-Akrylnitril-Pfropfcopolymerisaten eine relativ hohe Fähigkeit zur Wasserabsorption aufweisen, so haben sie doch einige Einschränkungen bei der praktischen Verwendung. Beispielsweise sind die Verfahren zur ihrer Herstellung relativ schwierig, obwohl auch hier einige Verbesserungen erzielt werden konnten, und es bestehen Bedenken für den Fall, daß sie im Wasser enthaltenden Zustand für eine längere Zeit verwendet werden, daß dann die Stärkekomponente abgebaut und die Gelstruktur aufgebrochen wird.

Ferner zeigen die üblichen stark wasserabsorbierenden hydrophilen Gele Flexibilität in einem bestimmten Feuchtezustand, sie ver-

lieren jedoch die Flexibilität in starkem Maße und zeigen Brüchigkeit, wenn sie in trockenem Zustand sind.

Demzufolge können sie sehr leicht gebrochen werden, wenn man sie im trockenen Zustand handhabt, und bei Verwendungen, die einen Kontakt mit dem menschlichen Körper erforderlich machen, ist ihre Adhäsion an der Haut schlecht und die Berührung sehr unangenehm wegen der schlechten Flexibilität.

Die verseiften Produkte von Copolymerisaten eines Vinylesters, einer äthylenisch ungesättigten Karboxylsäure oder ihrer Derivate und vorzugsweise Äthylen, die früher schon von den Erfindern der vorliegenden Erfindung vorgeschlagen worden sind, stellen hydrophile Gele dar, die von solchen Nachteilen frei und wasserunlöslich sind, die Fähigkeit zur schnellen Aufquellung bei Kontakt mit Wasser haben und eine große Menge Wasser halten können, und die darüberhinaus ausgezeichnete Flexibilität selbst im trockenen Zustand aufweisen. Bei der Herstellung dieser gesättigten Produkte ist die Verseifung der Vinylestergruppen im Copolymerisat jedoch wesentlich, so daß Verbesserungen bei der Herstellung vom wirtschaftlichen Standpunkt aus erforderlich sind.

Es ist allgemein bekannt, daß Gele erhalten werden, indem man Polyvinylalkohol und Polyakrylsäure mischt, jedoch sind solche Gele, die eine starke Fähigkeit zur Wasserabsorption und eine bestimmte Gelfestigkeit haben, bisher nicht erhalten worden. Ferner ist die Pfropfpolymerisation zwischen Polyvinylalkohol und Akryl- bzw. Methakrylsäurederivaten allgemein bekannt, jedoch sind Polymerisate, die auf diese Weise erhalten werden, wasserlöslich und bilden kein wasserabsorbierendes Gel.

Aus den oben angegebenen Gründen haben die Erfinder ein Verfahren zum Herstellen hydrophiler Gele entwickelt, das billig und einfach ist und zu Produkten mit starker Wasserabsorption

und ausreichender Gelfestigkeit führt, das Grundlage der vorliegenden Erfindung ist.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Herstellen hydrophiler Gele anzugeben, das einfach und billig in der Durchführung ist, bei dem eine Verseifung von Vinylester-einheiten nicht erforderlich ist und das zu hydrophilen Gelen führt, die in der Lage sind, große Mengen Wasser schnell zu absorbieren.

Zur Lösung dieser Aufgabe ist das Verfahren zum Herstellen stark wasserabsorbierender hydrophiler Gele erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet, daß Akrylsäure und/oder Methakrylsäure in Anwesenheit von Polyvinylalkohol zu einem Polymerisat polymerisiert wird, das danach der Neutralisation und anschließend einer Wärmebehandlung oder einer Wärmebehandlung und anschließend der Neutralisation unterworfen wird oder daß ein Akrylsäuresalz und/oder ein Methakrylsäuresalz in Anwesenheit von Polyvinylalkohol zu einem Polymerisat polymerisiert wird, das danach einer Wärmebehandlung unterworfen wird.

Beim Verfahren der vorliegenden Erfindung ist es wesentlich, eine Wärmebehandlung des Polymerisates anzuwenden und darüberhinaus, entweder vor oder nach der Polymerisation, die Karboxylsäuregruppen der Akrylsäure oder der Methakrylsäure zu einem Salz zu neutralisieren. Ist das als Ausgangsmaterial verwendete Monomere Akrylsäure und/oder Methakrylsäure, so wird das resultierende Polymerisat der Wärmebehandlung und der Neutralisation unterworfen, wobei jede dieser Behandlungen zuerst vorgenommen werden kann. Ist das als Ausgangsmaterial verwendete Monomere ein Salz der Säure, das vorangehend durch Neutralisation hergestellt worden ist, so wird nur die Wärmebehandlung des Polymerisats durchgeführt.

Nachfolgend soll die vorliegende Erfindung im Einzelnen erläutert werden.

Die allgemein bekannten Polymerisationsmethoden werden angewandt, um Akrylsäure und/oder Methakrylsäure oder deren Salze in Anwesenheit von Polyvinylalkohol zu polymerisieren. Im allgemeinen wird das Polymerisat durch Radikalpolymerisation unter Verwendung von Polymerisationsmethoden synthetisiert, wie z.B. die Blockpolymerisation (bulk polymerization), Emulsionspolymerisation (mit einer Emulsion von Wasser in Öl) oder Suspensionspolymerisation (mit einer Suspension von Wasser in Öl). In diesem Fall tritt manchmal Pfropfpolymerisation ein. Kugelförmige Polymerisate werden durch Polymerisation von Akrylsäure und/oder Methakrylsäure oder ihrer Salze in einer wässrigen Lösung von Polyvinylalkohol, der in einem wasserunlöslichen organischen Lösungsmittel (z.B. Toluol, Hexan)^{*)}, das das entstandene Polymerisat nicht auflöst, wobei die genannte wässrige Lösung als Dispersionsmedium wirkt und die Polymerisation unter Rühren durchgeführt wird. In diesem Falle können Dispersionsstabilisatoren und oberflächenaktive Mittel gemeinsam verwendet werden.

Gemäß der vorliegenden Erfindung ist der Polymerisationsgrad des Polyvinylalkohols im wesentlichen nicht begrenzt, er liegt jedoch vorzugsweise zwischen 200 und 10 000. Ebenso ist der Verseifungsgrad des Polyvinylalkohols im wesentlichen nicht begrenzt, er liegt jedoch vorzugsweise zwischen 65 und 100 Mol-%. Das Gewichtsverhältnis von Polyvinylalkohol zu Akrylsäure oder Methakrylsäure oder deren Salze des Polymerisates liegt im Bereich von 5 bis 95 zu 95 bis 5, vorzugsweise 10 bis 90 zu 90 bis 10 (das Gewicht des Salzes ist auf die Säurebasis umgerechnet).

Bei der Polymerisation von Akrylsäure und/oder Methakrylsäure oder deren Salze in Anwesenheit von Polyvinylalkohol kann die Polymerisation und die Vernetzung zur gleichen Zeit durch Hinzufügen all-

^{*)} dispergiert ist

gemein bekannter Vernetzungsmittel durchgeführt werden, die wenigstens zwei polymerisierbare ungesättigte Bindungen aufweisen. Solche Vernetzungsmittel sind beispielsweise Polyallylverbindungen (z.B. Diallylphtalat, Diallylmaleat, Diallylterephthalat, Triallylcyanurat, Triallylphosphat) und Polyvinylverbindungen (z.B. Divinylbenzol, N,N'-Methylen-bis-(Akrylamin), Äthylenglykoldiakrylat, Äthylenglykoldimethylakrylat, Glyzerintrimethakrylat).

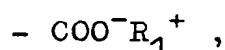
Die anzuwendende Menge des Vernetzungsmittels hängt von der Art des Mittels ab, sie liegt im allgemeinen im Bereich von 0,001 bis 20 Mol-%, vorzugsweise 0,01 bis 10 Mol-%, bezogen auf die gesamte Menge des Monomeren, das in Anwesenheit von Polyvinylalkohol zu polymerisieren ist.

Als Initiator können die allgemein bekannten Radikalinitiatoren verwendet werden. Als Beispiele seien genannt Azonitrile (z.B. Azo-bis-Isobutyronitril), Alkylperoxide (z.B. tert-Butylperoxid, Cumol-Hydroperoxid), Dialkylperoxide (z.B. Di-tert-Butylperoxid), Acylperoxide (z.B. Azetylperoxid, Laurylperoxid, Stearylperoxid, Benzoylperoxid), Peroxidester (z.B. tert-Butylperoxyacetat, tert-Butylperoxyisobutyrat, tert-Butylperoxipivalat), Ketonperoxide (z.B. Methyl-Äthyl-Ketonperoxid, Cyclohexanonperoxid), Hydrogenperoxide, Ammoniumpersulfat, Kaliumpersulfat und Cer-(IV)-Salze. Insbesondere sind wasserlösliche Initiatoren, wie z.B. Hydrogenperoxid, Ammoniumpersulfat, Kaliumpersulfat und Cer(IV)-Salze bevorzugt. Die Menge des zugeführten Initiators liegt im allgemeinen im Bereich von 0,0001 bis 5 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Monomeren.

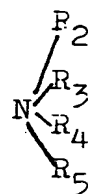
Die Polymerisation kann mittels Ultraviolettstrahlen, Strahlung oder Ultraschallwellenbestrahlung durchgeführt werden. Die Verwendung von Initiatoren ist jedoch üblicher. Die Polymerisationsbedingungen sind eigentlich ebenfalls nicht begrenzt, jedoch soll die Polymerisationstemperatur 200° C oder weniger betragen.

im allgemeinen soll diese Temperatur zwischen 10 und 100° C liegen. Der Polymerisationsdruck ist nicht besonders begrenzt.


Gemäß dem Verfahren der vorliegenden Erfindung wird das Akrylsäuresalz und/oder das Methakrylsäuresalz in Anwesenheit von Polyvinylalkohol polymerisiert und das Polymerisat nachfolgend einer Wärmebehandlung unterworfen, oder es wird Akrylsäure und/oder Methakrylsäure in Anwesenheit von Polyvinylalkohol polymerisiert, wonach das Polymerisat zuerst einer Wärmebehandlung und danach einer Neutralisation mit Alkali oder umgekehrt unterworfen wird. Es ist vorteilhaft, wenn die Karboxylsäuregruppen der genannten Salze oder des neutralisierten Produktes der polymerisierten Säure durch die Formel dargestellt sind



in der R_1 Natrium oder Kalium, die Gruppe



(in der

R_2 , R_3 , R_4 und R_5 jeweils Wasserstoff, eine Alkyl- oder Alkanol-Gruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, die Phenylgruppe, die Aralkyl- oder Aryl-Gruppe mit 7 oder 8 C-Atomen darstellen und wenigstens eines von ihnen ein Wasserstoffatom ist), oder die Gruppe HN  darstellt, von denen Natrium, Kalium und Ammonium (NH_4) besonders bevorzugt sind und Natrium den bevorzugtesten Substituenten darstellt.

Die Base, die für die Neutralisation verwendet wird, ist eine Verbindung, die den oben angegebenen Salzen entspricht, beispielsweise Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniak und organische Amine.

Die organischen Amine schließen beispielsweise ein Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Äthylamin, Diäthylamin, Triäthylamin,

n-Propylamin, Isopropylamin, Di-n-Propylamin, Di-Isopropylamin, Tri-n-Propylamin, Tri-Isopropylamin, tert-Butylamin, n-Butylamin, Isobutylamin, Di-tert-Butylamin, Di-n-Butylamin, Di-Isobutylamin, Tri-tert-Butylamin, Tri-Isobutylamin, Tri-n-Butylamin, Monoäthanolamin, Liäthanolamin, Triäthanolamin, Mono-Isopropanolamin, Di-Isopropanolamin, Tri-Isopropanolamin, Cyclohexylamin, Benzylamin, Anilin und Pyridin. Die Neutralisation kann mit oder ohne Verwendung von Lösungsmitteln durchgeführt werden. Die Neutralisationsbedingungen sind nicht besonders begrenzt und sind dieselben, wie bei der üblichen Neutralisation einer Karboxylsäuregruppe, jedoch liegt die Temperatur vorzugsweise bei 200° C oder weniger, insbesondere bevorzugt zwischen 0° und 50° C. Der Reaktionsdruck ist ebenfalls nicht besonders begrenzt. Die Menge der verwendeten Base beträgt vorzugsweise das 0,3- bis 2-fache, besser noch das 0,4-bis 1,5-fache, bezogen auf die theoretische Menge.

Als spezielle Beispiele für die Salze der Akrylsäure oder der Methakrylsäure, die als Monomere verwendet werden, werden vorgeschlagen Natriumakrylat, Natriummethakrylat, Kaliumakrylat, Kaliummethakrylat, Ammoniumakrylat, Ammoniummethakrylat, Trimethylaminsalze der Akrylsäure oder der Methakrylsäure, Triäthylaminsalze der Akrylsäure oder der Methakrylsäure und Tri-n-Propylamin- oder Tri-n-Butylaminsalze der Akrylsäure oder der Methakrylsäure. Diese Salze können zusammen mit einer kleinen Menge Akrylsäure oder Methakrylsäure copolymerisiert werden.

Die Bereiche für Temperatur und Zeit für die Wärmebehandlung können in geeigneter Weise bestimmt werden, wobei die erforderliche Wasserabsorptionsmenge und die Festigkeit des Geles in Betracht zu ziehen ist. Im allgemeinen ist jedoch die Temperatur vorzugsweise in einem Bereich von 50 bis 150° C, vorteilhafterweise zwischen 60 und 120° C, und die Zeitspanne beträgt vorteilhafterweise 0,5 Minuten bis etwa 20 Stunden, vorzugsweise 30 Minuten bis 8 Stunden. Die Wärmebehandlung kann durchgeführt werden (1) un-

mittelbar nachdem die Polymerisation oder die Neutralisation im wesentlichen abgeschlossen sind, (2) nachdem das Polymerisat oder sein neutralisiertes Produkt aus dem Reaktionssystem abgetrennt ist oder nachdem das abgetrennte Produkt getrocknet ist, oder (3) gleichzeitig mit der Trocknung.

Die hydrophilen Gele der vorliegenden Erfindung, die durch die oben angegebenen Methoden erhalten werden, haben im allgemeinen die Fähigkeit, Wasser in einer Menge zu absorbieren, die mehr als 100 mal größer ist als ihr eigenes Gewicht, wie es oben beschrieben ist. Wenn das zu absorbierende Wasser eine Substanz enthält, so variiert jedoch die Fähigkeit im allgemeinen in Abhängigkeit von der Art und der Menge dieser Substanz. Im Hinblick beispielsweise auf die Fähigkeit, Wasser mit unterschiedlichen pH-Werten zu absorbieren, haben die Gele die höchste Absorptionsfähigkeit, wenn der pH-Wert des Wassers 8 bis 10 beträgt, wobei Wasser in einer Menge absorbiert wird, die mehr als 500 mal größer ist als das eigene Gewicht der Gele. Diese Fähigkeit wird merklich reduziert in einem pH-Bereich von weniger als 5. Jedoch wird die Fähigkeit zur Wasserabsorption, die in einer sauren Lösung verlorengeht, vollständig wieder hergestellt werden, wenn das Gel aus dem sauren Wasser in alkalisches Wasser überführt wird. Ferner setzen stark wasserenthaltende Gele große Mengen an Wasser frei, wenn ein Salz wie beispielsweise Natriumchlorid dem Gel zugeführt wird. Mit anderen Worten zeigen die Gele eine reversible Wasserabsorption/Wasserfreisetzung, die sich in Abhängigkeit vom pH-Wert und von der Salzkonzentration im Wasser ändern.

Darüberhinaus haben die hydrophilen Gele gemäß der vorliegenden Erfindung eine verhältnismäßig hohe Flexibilität selbst im trockenen Zustand und sind deshalb beträchtlich im Berührungsgefühl im Vergleich mit den konventionellen Mitteln verbessert.

Die stark wasserabsorbierenden Gele der vorliegenden Erfindung haben folgende Vorteile. Zunächst sind die hydrophilen Gele transparent, nur in geringem Maße gefärbt und nahezu oder praktisch ungiftig, wie leicht aus der molekularen Struktur ableitbar ist. Sie sind deshalb besonders geeignet, problemlos auf den Anwendungsgebieten verwendet zu werden, bei denen ein Kontakt mit dem menschlichen Körper unvermeidbar ist, beispielsweise bei medizinischen Bedarfsartikeln, z.B. Windeln, Monatsbinden, Tampons, Verbandsmull, Bandagen und medizinische Tücher. Ferner besteht wegen der hohen Gelfestigkeit nicht die Gefahr, daß die Gelstruktur aufbricht, selbst wenn die Gele im wasserenthaltenden Zustand für eine lange Zeit angewendet werden. Demzufolge werden sie mit Vorteil für industrielle Zwecke angewandt, wie z.B. Wasserabsorptionsgeräte für wasserenthaltende Öle, andere Entwässerungsmittel und Trocknungsmittel und für wasserspeichernde Mittel für Pflanzen und oder Erdreich, Träger für Chromatographie und andere Verwendungen, bei denen Wasserabsorption und Wasserspeicherung erwünscht sind. Nicht zuletzt werden die Gele auf besonders einfache Weise in industriellem Maßstab hergestellt und können darüberhinaus zu gewünschten Formkörpern, abhängig von der vorgesehenen Verwendung, geformt bzw. gegossen werden.

Die hydrophilen Gele der vorliegenden Erfindung können Färbemittel, Luftstoffe, andere Zusätze und anorganische oder organische Füllmittel enthalten, sofern ihre Eigenschaften nicht nachteilig beeinflusst werden. Ferner können die Gele in Kombination mit anderen Materialien, wie z.B. Papier, Fasern, Geweben und ähnlichen verwendet werden.

Die vorliegende Erfindung wird im Einzelnen im Hinblick auf die nachfolgenden Ausführungsbeispiele erläutert, die jedoch keine Beschränkung des Erfindungsgedankens darstellen sollen.

Der Begriff "Teil" in den Ausführungsbeispielen bedeutet "Gewichtsteile".

Die Fähigkeit zur Wasserabsorption in den Ausführungsbeispielen ist wie folgt definiert:

$$\text{Wasserabsorptionsfähigkeit} = \frac{\text{Gewicht des Gels nach der Absorption}}{\text{Gewicht des trockenen Gels}}$$

Beispiel 1

10 Teile Polyvinylalkohol (Polymerisationsgrad 1750, Verseifungsgrad 88 %) wurden zu Wasser (200 Teile) in einem Polymerisationsgefäß zugesetzt und in dem Wasser mittels Rühren gelöst. Kaliumpersulfat (0,135 Teile) wurden hinzugefügt und danach wurde Akrylsäure (16,4 Teile) zugesetzt und bei 60° C während 1 Stunde unter Rühren polymerisiert. Die resultierende Polymerisationsmischung wurde einer Lösung aus Natriumhydroxid (13,5 Teile) in Methanol (1000 Teile) und Wasser (100 Teile) zugesetzt. Der entstehende Niederschlag wurde gesammelt und wärmebehandelt unter Trocknung bei einem reduzierten Druck bei 80° C während 5 Stunden und für zusätzliche 1 und 2 Stunden in heißer Luft von 120° C. Das auf diese Weise erhaltene Gel besitzt eine Wasserabsorptionsfähigkeit von 709 bei einer zusätzlichen einstündigen Wärmebehandlung und von 650 bei einer zusätzlichen zweistündigen Wärmebehandlung.

Beispiel 2

10 Teile Polyvinylalkohol (Polymerisationsgrad 1750, Verseifungsgrad 88 %) wurden zu Wasser (200 Teile) in einem Polymerisationsgefäß zugefügt und in dem Wasser unter Rühren aufgelöst. Kaliumpersulfat (0,135 Teile) wurde zugefügt und danach Akrylsäure (16,4 Teile) zugesetzt und bei 60° C während einer Stunde unter Rühren polymerisiert. Die resultierende Polymerisationsmischung wurde einer Lösung aus Triäthylamin (29 Teile) in Methanol (1000 Teile) zugesetzt. Der entstandene Niederschlag wurde gesammelt

15

und wärmebehandelt mit Trocknung bei reduziertem Druck bei 80° C während 5 Stunden und für zusätzliche 1 und 2 Stunden in heißer Luft von 120° C. Das auf diese Weise erhaltene Gel hatte eine Wasserabsorptionsfähigkeit von 545 für eine zusätzliche einstündige Wärmebehandlung und von 453 für eine zusätzliche zweistündige Wärmebehandlung.

Beispiel 3

Toluol (150 Teile) wurde in ein Polymerisationsgefäß eingebracht und in diesem Toluol wurden Polyvinylacetat (7 Teile, Polymerisationsgrad 2000) und Sorbitmonostearat (0,9 Teile) gelöst. Polyvinylalkohol (10 Teile, Polymerisationsgrad 1750, Verseifungsgrad 88 %), Akrylsäure (16,4 Teile) und Kaliumpersulfat (0,135 Teile) wurden in Wasser (100 Teile) gelöst; die resultierende Lösung wurde tropfenweise unter Rühren der Toluollösung zugefügt. Danach wurde die Polymerisation unter Rühren der Mischung bei 60° C während 2,5 Stunden durchgeführt und anschließend bei 75° für 1,5 Stunden. Nach der Polymerisation wurde das Polymerisat abfiltriert und zu Methanol (500 Teile) zugesetzt, wonach bei Raumtemperatur für 30 Minuten gerührt wurde. Nach dem Filtrieren wurde das Polymerisat wärmebehandelt mit Trocknung bei 80° C während 5 Stunden und während zusätzlicher 30 Minuten bei 100° C. Das Polymerisat wurde danach einer Lösung von Natriumhydroxid (13,5 Teile) in Methanol (500 Teile) und Wasser (50 Teile) zugesetzt, wonach bei Raumtemperatur 30 Minuten gerührt wurde. Das auf diese Weise erhaltene Gel wurde filtriert, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Das Gel hatte eine Wasserabsorptionsfähigkeit von 393.

Beispiel 4

10 Teile Polyvinylalkohol (Polymerisationsgrad 1750, Verseifungsgrad 99%) wurden zu Wasser (200 Teile) in einem Polymerisations-

gefäß zugesetzt und in diesem Wasser bei 80° C unter Rühren gelöst. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, und es wurde Kaliumpersulfat (0,135 Teile) zugesetzt. Danach wurden Akrylsäure (16,4 Teile) und Divinylbenzol (0,5 Teile) zugesetzt und die Polymerisation bei 60° C während einer Stunde unter Rühren durchgeführt. Die resultierende Polymerisationsmischung wurde einer Lösung von Natriumhydroxid (13,5 Teile) in Methanol (1000 Teile) und Wasser (100 Teile) zugesetzt. Der entstandene Niederschlag wurde gesammelt und wärmebehandelt mit Trocknung bei reduziertem Druck bei 80° C während 5 Stunden und für eine zusätzliche Stunde in heißer Luft von 120° C. Das auf diese Weise erhaltene Gel hatte eine Wasserabsorptionsfähigkeit von 220.

Beispiel 5

10 Teile Polyvinylalkohol (Polymerisationsgrad 1750, Verseifungsgrad 88%) wurden zu Wasser (200 Teile) in einem Polymerisationsgefäß zugefügt und in diesem Wasser unter Rühren gelöst. Kaliumpersulfat (0,2 Teile) wurde zugesetzt und danach wurde Natriumakrylat (21,6 Teile) zugesetzt und bei 60°C während 5 Stunden unter Rühren polymerisiert. Die resultierende Polymerisationsmischung wurde in Methanol (1000 Teile) eingeführt, wonach der entstandene Niederschlag gesammelt und wärmebehandelt wurde mit Trocknung unter reduziertem Druck bei 80° C während 5 Stunden und für eine zusätzliche Stunde in heißer Luft von 120° C. Das auf diese Weise erhaltene Gel hatte eine Wasserabsorptionsfähigkeit von 480.

Beispiel 6

10 Teile Polyvinylalkohol (Polymerisationsgrad 1750, Verseifungsgrad 88%) wurden zu Wasser (200 Teile) in einem Polymerisationsgefäß zugesetzt und in diesem Wasser unter Rühren gelöst, Kaliumpersulfat (0,2 Teile) wurde dieser Lösung zugesetzt. Danach wur-

den Kaliumakrylat (25 Teile) und Divinylbenzol (0,5 Teile) zugesetzt und die Polymerisation bei 60° C während 5 Stunden unter Rühren durchgeführt. Die resultierende Polymerisationsmischung wurde zu Methanol (1000 Teile) zugesetzt, wonach der entstandene Niederschlag gesammelt und wärmebehandelt wurde mit Trocknung unter reduziertem Druck bei 80° C während 5 Stunden und für eine zusätzliche Stunde in heißer Luft von 120° C. Das auf diese Weise erhaltene Gel hatte eine Wasserabsorptionsfähigkeit von 180.

Beispiel 7

10 Teile Polyvinylalkohol (Polymerisationsgrad 1750, Verseifungsgrad 99%) wurde zu Wasser (200 Teile) in einem Polymerisationsgefäß zugefügt und in diesem Wasser bei 80° C unter Rühren gelöst. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und es wurde Kaliumpersulfat (0,135 Teile) zugesetzt. Danach wurde Ammoniumakrylat (20 Teile) zugefügt und bei 60° C während 5 Stunden unter Rühren polymerisiert. Die resultierende Polymerisationsmischung wurde zu Methanol (1000 Teile) zugesetzt, wonach der entstandene Niederschlag gesammelt und wärmebehandelt wurde mit Trocknung unter reduziertem Druck bei 80° C während 5 Stunden und für zusätzliche 30 Minuten in heißer Luft von 120° C. Das auf diese Weise erhaltene Gel hatte eine Wasserabsorptionsfähigkeit von 450.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.